

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Juli 2004 (01.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/054990 A2(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 251/70

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/014274

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Dezember 2003 (16.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 59 672.7 18. Dezember 2002 (18.12.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHNEIDER, Jörg [DE/DE]; Im Langgewann 37, 69469 Weinheim (DE). SCHERR, Günter [DE/DE]; An der Mittagsweide 17, 67065 Ludwigshafen (DE). SCHUPP, Hans [DE/DE]; Jean-Völker-Str. 40, 67549 Worms (DE). EICHFELDER, Andreas [DE/DE]; Carostr. 12, 67133 Maxdorf (DE). ROBERT, Alain [FR/DE]; An den Marlachauen 6, 67150 Niederkirchen (DE). REIF, Martin [DE/DE]; Salierstrasse 26, 67354 Römerberg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

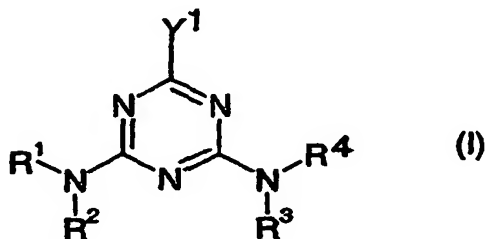
Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF ALKOXYCARBONYLAMINO TRIAZINES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKOXYCARBONYLAMINO-TRIAZINEN

hydroxy, or C₃-C₆ alkenyl provided that at least one of the radicals R¹ to R⁴ in formula (I) represents COOX, or at least one of the radicals R¹ to R⁶ in said formula represents COOX if Y¹ represents NR⁵R⁶.(57) Abstract: Disclosed is a method for producing alkoxy-carbonylamino triazines of formula (I) by reacting diaminotriazines or triaminotriazines with cyclic carbonic acid esters and optional subordinate quantities of acyclic carbonic acid esters in the presence of an alcohol and an alkaline alkanol or alkaline-earth alkanol as a base. In said formula, Y¹ represents hydrogen, C₁-C₄ alkyl, phenyl that is optionally substituted by C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ alkoxy, or halogen, or a radical of formula NR⁵R⁶ while R¹, R², R³, R⁴, R⁵, and R⁶ independently represent hydrogen or a radical of formula COOX or X, wherein X represents C₁-C₁₃ alkyl, the carbon skeleton of which can be interrupted by 1 or 2 oxygen atoms having the function of ether and/or substituted by(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Alkoxy-carbonylamino-triazinen der Formel (I) durch Umsetzung von Di- oder Triaminotriazin mit cyclischen Kohlensäureestern und gegebenenfalls mit untergeordneten Mengen von acyclischen Kohlensäureestern in Gegenwart eines Alkohols und eines Alkali- oder Erdalkalialkanolats als Base. Y¹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl oder einen Rest der Formel NR⁵R⁶ und R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder einen Rest der Formel COOX oder X, worin X für C₁-C₁₃-Alkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen und/oder durch Hydroxy substituiert sein kann, oder C₃-C₆-Alkenyl steht, bedeuten, mit der Massgabe, dass in Formel (I) mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴, oder wenn Y¹ für NR⁵R⁶ steht, mindestens einer der Reste R¹ bis R⁶ COOX bedeutet.

Verfahren zur Herstellung von Alkoxycarbonylamino-triazinen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Alkoxycarbonylamino-triazinen durch Umsetzung von Di- oder Triaminotriazinen mit cyclischen Kohlensäureestern und gegebenenfalls mit untergeordneten Mengen von acyclischen Kohlen-
10 säureestern in Gegenwart eines Alkanols und eines Alkali- oder Erdalkalialkanolats als Base.

Aus der EP-A-624 577 ist die Herstellung von Alkoxycarbonylamino-triazinen durch Umsetzung von Triazinen, beispielsweise Melamin,
15 mit acyclischen Kohlensäureestern in Gegenwart einer Base bekannt. In der Regel wird dort Melamin mit einem Kohlensäureester, z.B. Dimethylcarbonat, in Gegenwart des dem Kohlensäureester zugrundeliegenden Alkanols, hier z.B. Methanol, und in Gegenwart eines Alkalialkanolats, basierend auf dem Kohlensäureester
20 zugrundeliegenden Alkanol, hier z.B. Methanol, als Base zur Reaktion gebracht. Es wird weiterhin beschrieben, Melamin z.B. mit Dimethylcarbonat in Gegenwart eines höheren Alkohols, beispielsweise Butanol oder 2-Ethylhexanol, und des entsprechenden Natriumalkanolats, hier z.B. Natriumbutanolat oder Natrium-
25 (2-ethylhexanolat) als Base umzusetzen.

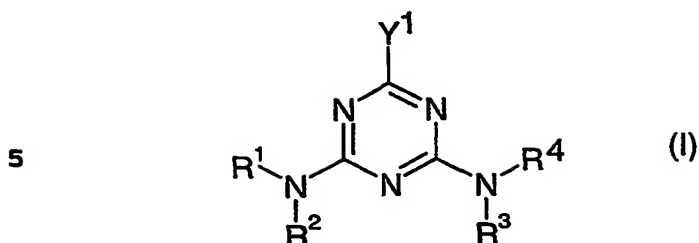
Dem Fachmann wird in der EP-A-624 577 die Lehre vermittelt, dass das dort beschriebene Verfahren ausschließlich mit acyclischen Kohlensäureestern durchgeführt werden kann.

30

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, ein neues Verfahren zur Herstellung von Alkoxycarbonylamino-triazinen bereitzustellen, das einfach durchzuführen ist und das die Herstellung eines großen Spektrums von Mischungen von gemischt funktionali-
35 sierten und/oder isomeren Alkoxycarbonylamino-triazinen in hoher Ausbeute und Reinheit mittels der industriell leicht zugänglichen cyclischen Kohlensäureester erlaubt.

Es wurde nun gefunden, dass die Herstellung von Alkoxycarbonyl-
40 amino-triazinen der Formel I

45



10 in der

Y¹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl oder einen Rest der Formel NR⁵R⁶ und

15

R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder einen Rest der Formel COOX oder X, worin X für C₁-C₁₃-Alkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen und/oder durch Hydroxy substituiert sein kann, oder C₃-C₆-Alkenyl steht, bedeuten,

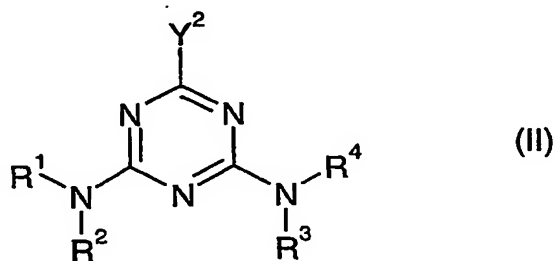
20

mit der Maßgabe, dass in Formel I mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴, oder wenn Y¹ für NR⁵R⁶ steht, mindestens einer der Reste R¹ bis R⁶ COOX bedeutet,

25

durch Umsetzung eines Triazins der Formel II

30



35

in der

40 Y² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Amino oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeutet, und

R¹ bis R⁴ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen,

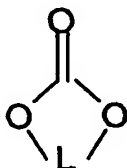
45

3

mit der Maßgabe, dass in Formel II, wenn Y² nicht für Amino steht, mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴ Wasserstoff bedeutet,

mit Kohlensäureestern in Gegenwart eines Alkohols und einer Base
5 vorteilhaft gelingt, wenn man das Triazin der Formel II mit einem cyclischen Kohlensäureester der Formel III

10



(III)

in der

15

L Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen oder 1,2-, 1,4- 2,3-, oder 1,3-Butylen bedeutet,

sowie gegebenenfalls mit untergeordneten Mengen eines acyclischen
20 Kohlensäureesters der Formel IV



(IV),

in der

25

Z¹ und Z² unabhängig voneinander jeweils C₁-C₈-Alkyl bedeuten,

und einem C₁-C₁₃-Alkanol, dessen Kohlenstoffgerüst durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen und/oder durch
30 Hydroxy substituiert sein kann, oder einem C₃-C₆-Alkenol in Gegenwart eines Alkali- oder Erdalkalialkanolats als Base umgesetzt.

Alle in den hier aufgeführten Formeln enthaltenen Alkylreste können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

35

Reste Y¹, Y², X, Z¹ und Z² sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl oder tert-Butyl.

Reste X, Z¹ und Z² sind weiterhin z.B. Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl und Isooctyl.

Reste X sind weiterhin z.B. Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl, 2-Methoxyethyl,
45 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl,

3,6-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxaoctyl, 2- oder 3-Butoxypropyl oder 2-4-Butoxybutyl, 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 2- oder 4-Hydroxybutyl, 3-Hydroxybut-2-yl, Allyl, Methallyl, Ethallyl, 2-, 3- oder 4-Penten-1-yl oder 2-, 3-, 4- oder 5-Hexen-1-yl. (Die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen - vgl. dazu Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 1, Seiten 290 bis 293, sowie Vol. A 10, Seiten 284 und 10 285.)

Reste Y¹ und Y² sind weiterhin z.B. Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Fluorphenyl oder 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl. 15

Geeignete Alkanole, die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung gelangen können, sind beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, tert-Butanol, Pentanol, Isopentanol, Neopentanol, tert-Pentanol, 20 Hexanol, 2-Methylpentanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Isooctanol, Nonanol, Isononanol, Decanol, Isodecanol, Undecanol, Dodecanol, Tridecanol, Isotridecanol, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 2-Propoxyethanol, 2-Butoxyethanol, 2- oder 3-Methoxypropanol, 2- oder 3-Ethoxypropanol, 2- oder 3-Propoxypropanol, 2- oder 4-Methoxybutanol, 2- oder 4-Ethoxybutanol, 3,6-Dioxaheptanol, 3,6-Dioxaoctanol, 3,7-Dioxaoctanol, 4,7-Dioxaoctanol, 2- oder 3-Butoxypropanol, 2- oder 4-Butoxybutanol, Ethan-1,2-diol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, 3-Oxa-5-hydroxypentanol, 30 3,6-Dioxa-8-hydroxyoctanol, 3-Oxa-5-hydroxy-2,5-dimethylpentanol oder 3,6-Dioxa-8-hydroxy-2,5,8-trimethyloctanol zu nennen.

Geeignete C₃-C₆-Alkenole, die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung gelangen können, sind beispielsweise Allylalkohol, Methallylalkohol, Ethallylalkohol, 2-, 3- oder 4-Penten-1-ol oder 2-, 3-, 4- oder 5-Hexen-1-ol. 35

Bevorzugt ist die Verwendung von C₁-C₁₃-Alkanolen, wobei die Verwendung von C₁-C₇-Alkanolen besonders zu nennen ist.

40

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Alkohole können entweder einzeln oder auch als Mischungen untereinander zur Anwendung gelangen. Im letzteren Fall können die Anzahl der Mischungspartner sowie die Mischungsverhältnisse beliebig sein.

45

5

Wenn in der Folge Alkanol oder Alkanolat erwähnt werden, so umfassen diese Begriffe auch die obengenannten Alkenole oder Alkenolate.

- 5 Geeignete Alkali- oder Erdalkalialkanolate, die erfindungsgemäß zur Anwendung gelangen können, sind z.B. die Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder Calciumsalze der oben näher bezeichneten Alkanole. Die Verwendung von Alkalimethanولات, insbesondere von Natriummethanolat ist bevorzugt.
- 10 Alkali- oder Erdalkalialkanolat kann entweder in festem Aggregatzustand oder in gelöster oder suspendierter Form zur Anwendung gelangen.
- 15 Bevorzugte Lösungsmittel/Verdünnungsmittel sind in diesem Fall insbesondere die oben näher bezeichneten Alkohole, allein oder als Mischung untereinander. Es können jedoch auch andere an sich bekannte und übliche inerte Verdünnungsmittel zur Anwendung gelangen.
- 20 Eine Verfahrensweise unter Verwendung eines Katalysators ist ebenfalls möglich.
- Beispielsweise können Phasentransferkatalysatoren der Art, wie
- 25 sie z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 19, Seiten 239 bis 248, beschrieben sind, verwendet werden.
- Weitere Katalysatoren können Metallsalze oder -komplexe sein,
- 30 vorzugsweise Oxide, Chalkogenate, Carbonate oder Halogenide der Alkali-, Erdalkali- oder Übergangsmetalle. Zu nennen sind hier beispielsweise insbesondere Lithiumchlorid, Magnesiumchlorid oder Natriumcarbonat.
- 35 Im erfindungsgemäßen Verfahren kommen je Moläquivalent Aminogruppen im Triazin der Formel II in der Regel 1 bis 50 mol, vorzugsweise 3 bis 30 mol, Alkanol zur Anwendung.
- Weiterhin kommen im erfindungsgemäßen Verfahren je Moläquivalent
- 40 Aminogruppen im Triazin der Formel II in der Regel 0,1 bis 10 mol, vorzugsweise 1 bis 3 mol, cyclischer Kohlensäureester der Formel III zur Anwendung.

6

Weiterhin kommen im erfindungsgemäßen Verfahren je Moläquivalent Aminogruppen im Triazin der Formel II in der Regel 0,1 bis 10 Moläquivalent, vorzugsweise 1 bis 7 Moläquivalent, Alkali- oder Erdalkalialkanolat zur Anwendung.

5

Falls das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird, kommen im allgemeinen 10^{-10} bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 10^{-3} bis 1 Gew.-%, Katalysator, jeweils bezogen auf das Gewicht des Triazins der Formel II, zur Anwen-

10 dung.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei einer Temperatur von 20 bis 180°C, vorzugsweise 50 bis 120°C, durchgeführt.

15

Man arbeitet üblicherweise unter atmosphärischem Druck, wobei jedoch die Anwendung von erhöhtem Druck, in der Regel bis zu 8 bar, möglich ist.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren wird mit cyclischen Kohlensäureestern der Formel III sowie gegebenenfalls mit untergeordneten Mengen an acyclischen Kohlensäureestern durchgeführt. Untergeordnete Mengen im erfindungsgemäßen Sinn bedeutet, dass bis zu 30 mol-% der cyclischen Kohlensäureester der Formel III durch
25 acyclische Kohlensäureester der Formel IV ersetzt sein können.

Bevorzugt ist eine Verfahrensweise in der 0 bis 25 mol-%, vorzugsweise 0 bis 10 mol-% der cyclischen Kohlensäureester der Formel III durch acyclische Kohlensäureester der Formel IV er-

30 setzt sein können.

Falls im erfindungsgemäßen Verfahren auch acyclische Kohlensäureester der Formel IV zur Anwendung gelangen, sind solche bevorzugt, in der Z^1 und Z^2 unabhängig voneinander jeweils C_1 - C_4 -Alkyl

35 bedeuten.

Von besonderem Interesse ist die Verwendung von Triazinen der Formel II, in der Y^2 Amino bedeutet als Edukt im erfindungsgemäßen Verfahren, wobei die Verwendung von Melamin (2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin) ganz besonders hervorzuheben ist.

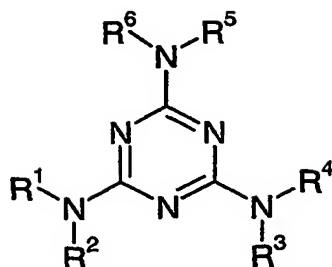
40

Von besonderem Interesse ist weiterhin die Verwendung eines cyclischen Kohlensäureester der Formel III, in der L Ethylen oder 1,2-Propylen, insbesondere Ethylen, bedeutet.

45

Von ganz besonderem Interesse ist die Herstellung von Alkoxy-carbonylamino-triazinen der Formel V

5



(V)

10

in der

R¹ bis R⁶ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, mit der Maßgabe, dass drei dieser Reste jeweils Wasserstoff und die rest-
15 lichen drei dieser Reste jeweils einen Rest der Formel COOX be-
deuten, worin X die obengenannte Bedeutung besitzt, mittels des
erfindungsgemäßen Verfahrens.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Alkoxycarbonylamino-triazi-
20 nen kann in verschiedenen Varianten (A-F) erfolgen.

Vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt,
dass man Triazin II und Alkanol vorlegt und dann in beliebiger
Reihenfolge Alkali- oder Erdalkalialkanolat, in festem Zustand
25 und/oder gelöst in Alkanol, und Kohlensäureester zudosiert, wobei
die Dosierung von Alkali- oder Erdalkalialkanolat und Kohlen-
säureester vollständig vor Reaktionsbeginn oder teilweise vor
Reaktionsbeginn und teilweise nach Reaktionsbeginn erfolgen kann.
Durch Abdestillieren gewisser Mengen von Alkanol aus dem Reakti-
30 onsgemisch vor und/oder während der Reaktion kann die Einstellung
gewünschter Alkanolverhältnisse bewirken.

In der Variante A) werden Triazin II, Alkanol und das gelöste
Alkali- oder Erdalkalialkanolat zusammengegeben und anschließend
35 bei erhöhter Temperatur (in der Regel 30 bis 85°C) Kohlensäure-
ester hinzugegeben.

In Variante B) werden alle Komponenten vor Reaktionsbeginn vorge-
legt.

40

In Variante C) werden Triazin II, Alkanol und Kohlensäureester
vorgelegt und ein Teil des Alkali- oder Erdalkalialkanolats, das
teilweise in gelöster und teilweise in festem Zustand vorliegt,
vor Reaktionsbeginn und der Rest nach Reaktionsbeginn zudosiert.

45

In Variante D) werden Triazin II, Alkanol und Kohlensäureester vorgelegt und ein Teil des Alkali- oder Erdalkalialkanolats, das entweder in gelöster Form oder in festem Zustand vorliegt, vor Reaktionsbeginn und der Rest nach Reaktionsbeginn zudosiert.

5

In Variante E) werden vor oder während der Reaktion Katalysatoren zugegeben.

In Variante F) werden vor oder während der Reaktion unterschied-
10 liche Alkalialkanolate zugegeben (z.B. Lithiumalkanolat und Natriumalkanolat).

Die Reaktionsführung kann außerdem auch derart erfolgen, daß Melamin während der Reaktion stufenweise oder kontinuierlich
15 zudosiert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in üblichen Reaktionsapparaturen, z.B. einem Kessel- oder Rohrreaktor, durchgeführt werden. Wenn man das neue Verfahren so durchführt, dass das Molverhältnis
20 Triazin der Formel II:Alkanol möglichst hoch ist, ist die Verwendung Apparaten mit Mischwirkung bei hochviskosen oder inhomogenen Reaktionsmischungen, z.B. Knetreaktoren, bevorzugt. Auch die Verwendung von selbstreinigenden Apparaten mit Mischwirkung ist möglich. Solche Apparate sind an sich bekannt und handelsüb-
25 lich. Geeignete Reaktoren dieser Art sind z.B. der Kammerreaktor, der Kreislaufreaktor oder der Schneckenreaktor.

Vorteilhaft findet die Aufarbeitung des resultierenden Reaktionsgemisches in Abwesenheit zusätzlicher Lösungsmittel statt.

30

Dazu wird die alkanolische Reaktionsmischung direkt mit Säure, entweder durch Zudosieren von Säure oder durch Überführung der Reaktionsmischung in eine geeignete Säure, in Kontakt gebracht.

35 Die Säure kann dabei konzentriert zugegeben werden, und die Zugabe von Wasser während oder nach der Zudosierung der Säure erfolgen. Insbesondere bei Verwendung von wässrigen oder hochkonzentrierten Säuren muss während der Dosierung eine geeignete Durchmischung gewährleistet werden. Zum Ansäuern des Reaktionsge-
40 misches können alle üblichen und industriell verfügbaren organischen und anorganischen Säuren in beliebiger Konzentration, vorzugsweise als 30 bis 85 gew.-%ige wässrige Lösungen, verwendet werden. Vorzugsweise verwendet man Mineralsäuren, deren Salze eine hohe Wasserlöslichkeit aufweisen, wie Salpetersäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, aber auch die Carbonsäure Ameisen-
45 säure ist hier zu nennen.

Nach der Zugabe von Säure zum Reaktionsgemisch bilden sich eine wässrige, gegebenenfalls auch die Diöle der Formel HO-L-OH, in der L die obengenannte Bedeutung besitzt, enthaltende Phase und eine alkanolische Phase, die von einander getrennt werden. Die
5 Trennung der Phasen ist temperatur- und pH-Wert-abhängig, so dass die Zugabe von zusätzlichem Wasser bei einer Temperatur von 10 bis 70°C, bevorzugt von 15 bis 50°C, und bei einem pH-Wert von 0 bis 8, bevorzugt von 2 bis 5, erfolgt.

- 10 Die Zielprodukte resultieren direkt als 10 bis 80 gew.-%ige alkanolische Lösung. Durch anschließendes Einengen der alkanolischen Phase wird gleichzeitig mitgeschlepptes Wasser z. T. azeotrop (z.B. bei Butanol) entfernt, so dass weitere Trocknungsschritte, z.B. der Zusatz von Trocknungsmittel, nicht erforder-
15 lich sind.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kann nach Neutralisation mit einer beliebigen Säure selbstverständlich auch durch Extraktion, Waschen und/oder durch Filtration erfolgen.

20

- Das neue Verfahren, das sowohl in kontinuierlicher wie auch in diskontinuierlicher Arbeitsweise vorgenommen werden kann, liefert die Zielprodukte in hoher Ausbeute und Reinheit. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Verwendung von
25 cyclischen Kohlensäureestern, die gegenüber den acyclischen Kohlensäureestern sicherheitstechnisch als problemlos gelten.

- Bei den mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältlichen Alkoxycarbonylamino-triazinen handelt es sich um wertvolle Lack-
30 rohstoffe.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

- Alle Reaktionen wurden unter Feuchtigkeitsausschluss durchge-
35 führt. Bei Alkylcarbonylamino-triazin-Gemischen ließen sich die einzelnen Komponenten mittels HPLC (20 µl Schleife; UV-Detektor (250 nm); 1 ml/min, Acetonitril : wässr. Kalium-dihydrogenphosphat (0,05 mol/l) = 1:1; Säule Purospher-RP18e) trennen. Die Mengenangaben der Komponenten in den folgenden Beispielen erfolgt in
40 Flächenprozent (A.-%). Die Stoffidentifikation erfolgte durch hochauflösende Massenspektrometrie, teilweise in Form einer direkten HPLC-MS-Kopplung oder mittels ¹H- und ¹³C-Kernresonanzspektroskopie.

Beispiel 1

31,5 g (0,25 mol) Melamin, 1200 ml Butanol, 88,1 g (1 Mol) Ethylencarbonat und 94,5 g (1,75 mol) Natriummethanolat (fest) wurden bei einer Temperatur von 20°C vorgelegt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf ca. 70°C erhitzt und weitere 120 Minuten bei ca. 70°C gerührt. Nach Abkühlen der Mischung auf ca. 30°C wurden unter Rühren 367,6 g (1,75 mol) wässrige Salpetersäure (30 gew.-%ig) zugegeben. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und die organische homogene Phase weitere 3 mal mit je 300 ml Wasser gewaschen. Durch Einengen der organischen Phase resultierte eine 50 gew.-%ige butanolische Produktlösung, die überwiegend 2,4,6-Tris(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (30,2 A-%), 2-Methoxycarbonylamino-4,6-bis(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (35,5 A-%), 2,4-Bis(butoxycarbonylamino)-6-amino-1,3,5-triazin (7,3 A-%), 2,4-Bis(methoxycarbonylamino)-6-butoxycarbonylamino-1,3,5-triazin (12,1 A-%), 2-Butoxycarbonylamino-4-methoxycarbonylamino-6-amino-1,3,5-triazin (5,9 A-%) und Tris(methoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (4 A-%) enthielt (HPLC, ¹H-, ¹³C-NMR).

20

Beispiel 2

Beispiel 2 wurde analog Beispiel 1 durchgeführt, jedoch betrug die Reaktionstemperatur 75°C. Nach 120 Minuten enthielt die Reaktionsmischung überwiegend 2,4,6-Tris(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (33,6 A-%), 2-Methoxycarbonylamino-4,6-bis(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (32,1 A-%), 2,4-Bis(butoxycarbonylamino)-6-amino-1,3,5-triazin (9,1 A-%), 2,4-Bis(methoxycarbonylamino)-6-butoxycarbonylamino-1,3,5-triazin (8,8 A-%), 2-Butoxycarbonylamino-4-methoxycarbonylamino-6-amino-1,3,5-triazin (5,3 A-%) und Tris(methoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (4,5 A-%).

30

Beispiel 3

31,5 g (0,25 mol) Melamin, 112 ml Butanol, 88,1 g (1 Mol) Ethylencarbonat und 151,3 g (1,75 mol) Natriummethanolat (fest) wurden bei einer Temperatur von 20°C in einen Knetreaktor (List-Reaktor) gefüllt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 1 Stunde bei 75°C geknetet. Durch direkte Analyse der Reaktionsmischung ließen sich die Hauptkomponenten der Mischung identifizieren als 2,4,6-Tris(methoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin, 2-Butoxycarbonylamino-4,6-bis(methoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin und 2,4-Bis(butoxycarbonylamino)-6-methoxycarbonylamino-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin, (HPLC, HPLC-MS).

45

11

Beispiel 4

29 g (0,23 mol) Melamin, 976 ml Butanol, 81 g (0,92 mol) Ethylencarbonat und 87 g (1,61 mol) Natriummethanolat (fest) wurden bei
5 einer Temperatur von 20°C vorgelegt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf ca. 70 °C erhitzt und weitere 120 Minuten bei ca. 70°C gerührt. Nach Abkühlen der Mischung auf ca. 30°C wurden unter Rühren 338 g (1,61 mol) wässrige Salpetersäure (30 gew.-%ig) zugegeben. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und
10 die organische homogene Phase weitere 3 mal mit je 300 ml Wasser gewaschen. Durch Einengen der organischen Phase resultierte eine 50 gew.-%ige butanolische Produktlösung, die überwiegend 2,4,6-Tris(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (29,3 A-%), 2-Methoxycarbonylamino-4,6-bis(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin
15 (37,5 A-%), 2,4-Bis(butoxycarbonylamino)- 6-amino-1,3,5-triazin (6,3 A-%), 2,4-Bis(methoxycarbonylamino)-6-butoxycarbonylamino-1,3,5-triazin (13,2 A-%), 2-Butoxycarbonylamino-4-methoxycarbonylamino-6-amino-1,3,5-triazin (5,8 A-%) und Tris(methoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (4,7 A-%) enthielt (HPLC, ¹H-, ¹³C-
20 NMR).

Beispiel 5

29,0 g (0,23 mol) Melamin, 1200 ml Butanol, 72,9 g (0,83 Mol)
25 Ethylencarbonat 8,3 g (0,09 mol) Dimethylcarbonat und 87,0 g (1,61 mol) Natriummethanolat (fest) wurden bei einer Temperatur von 20°C vorgelegt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf ca. 80°C erhitzt und weitere 120 Minuten bei ca. 80°C gerührt. Nach Abkühlen der Mischung auf ca. 30°C wurden unter Rühren
30 338,2 g (1,61 mol) wässrige Salpetersäure (30 gew.-%ig) zugegeben. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und die organische homogene Phase weitere 3 mal mit je 300 ml Wasser gewaschen. Durch Einengen der organischen Phase resultierte eine 50 gew.-%ige butanolische Produktlösung, die überwiegend 2,4,6-Tris(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (27,3 A-%), 2-Methoxycarbonylamino-4,6-bis(butoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (33,9 A-%),
35 2,4-Bis(butoxycarbonylamino)- 6-amino-1,3,5-triazin (6,9 A-%), 2,4-Bis(methoxycarbonylamino)-6-butoxycarbonylamino-1,3,5-triazin (12,6 A-%), 2-Butoxycarbonylamino-4-methoxycarbonylamino-6-amino-1,3,5-triazin (4,9 A-%) und Tris(methoxycarbonylamino)-1,3,5-triazin (8,0 A-%) enthielt (HPLC, ¹H-, ¹³C-NMR).
40

Beispiel 6

45 Beispiel 6 wurde analog Beispiel 1 durchgeführt, jedoch wurden bei 50°C 1200 ml Butanol vorgelegt. Anschließend wurden 31,5 g (0,25 mol) Melamin, 110,0 g (1,25 Mol) Ethylencarbonat und

12

121,5 g (2,25 mol) Natriummethanolat (fest) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 3 Stunden lang bei 70°C erhitzt. Die Reaktionsmischung enthielt insgesamt 88,4 % Triscarbonylaminotriazinverbindungen und ca. 9 % Dicarbonylaminotriazinverbindungen.

10

15

20

25

30

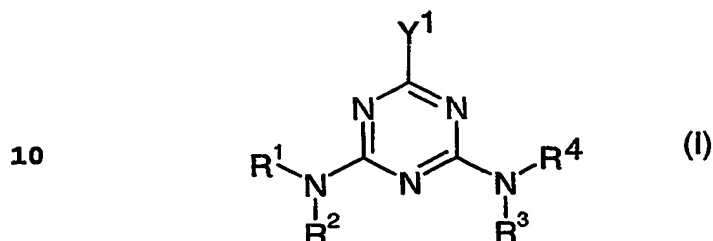
35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkoxycarbonylamino-triazinen
5 der Formel I



15 in der

Y¹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, gegebenenfalls durch
C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes
Phenyl oder einen Rest der Formel NR⁵R⁶ und

20

R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander jeweils Was-
serstoff oder einen Rest der Formel COOX oder X, worin
X für C₁-C₁₃-Alkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch 1 oder
2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen und/oder
25 durch Hydroxy substituiert sein kann, oder C₃-C₆-Alkenyl
steht, bedeuten,

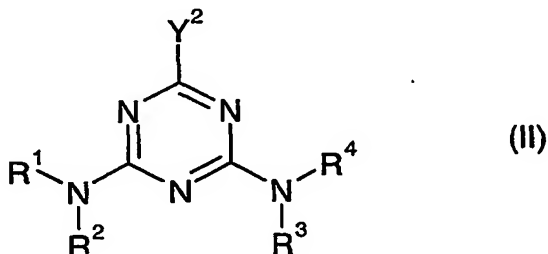
25

mit der Maßgabe, dass in Formel I mindestens einer der Reste
R¹ bis R⁴, oder wenn Y¹ für NR⁵R⁶ steht, mindestens einer der
30 Reste R¹ bis R⁶ COOX bedeutet,

30

durch Umsetzung eines Triazins der Formel II

35



40

in der

45

14

Y² Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Amino oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl bedeutet, und

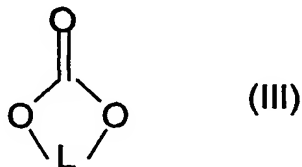
5 R¹ bis R⁴ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen,

mit der Maßgabe, dass in Formel II, wenn Y² nicht für Amino steht, mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴ Wasserstoff bedeutet,

10

mit Kohlensäureestern in Gegenwart eines Alkohols und einer Base, dadurch gekennzeichnet, dass man das Triazin der Formel II mit einem cyclischen Kohlensäureester der Formel III

15



20

in der

L Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen oder 1,2-, 1,4- 2,3-, oder 1,3-Butylen bedeutet,

25

sowie gegebenenfalls mit untergeordneten Mengen eines acyclischen Kohlensäureesters der Formel IV



30

in der

Z¹ und Z² unabhängig voneinander jeweils C₁-C₈-Alkyl bedeuten,

35

und einem C₁-C₁₃-Alkanol, dessen Kohlenstoffgerüst durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen und/oder durch Hydroxy substituiert sein kann, oder einem C₃-C₆-Alkenol in Gegenwart eines Alkali- oder Erdalkalialkanolats als Base umgesetzt.

40

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein C₁-C₁₃-Alkanol verwendet.

45 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Alkalialkanolat als Base verwendet.

15

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen cyclischen Kohlensäureester der Formel III, in der L Ethylen oder 1,2-Propylen, bedeutet, verwendet.
- 5 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einer Temperatur von 20 bis 180°C durchführt.
- 10 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung mit 1 bis 50 mol Alkanol, jeweils bezogen auf ein Moläquivalent Aminogruppen im Triazin der Formel II, vornimmt.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung mit 0,1 bis 10 mol cyclischem Kohlensäureester, jeweils bezogen auf ein Moläquivalent Aminogruppen im Triazin der Formel II, vornimmt.
- 20 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung mit 0,1 bis 10 Moläquivalent Alkali- oder Erdalkalialkanolat, jeweils bezogen auf ein Moläquivalent Aminogruppen im Triazin der Formel II, vornimmt.
- 25 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man dass man Triazin II und Alkanol vorlegt und dann in beliebiger Reihenfolge Alkali- oder Erdalkalialkanolat, in festem Zustand und/oder gelöst in Alkanol, und Kohlensäureester zudosiert, wobei die Dosierung von Alkali- oder Erdalkalialkanolat und Kohlensäureester vollständig vor Reaktions-
- 30 beginn oder teilweise vor Reaktionsbeginn und teilweise nach Reaktionsbeginn erfolgen kann.
- 35 10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 0 bis 25 mol-% der cyclischen Kohlensäureester der Formel III durch acyclische Kohlensäureester der Formel IV ersetzt sein können.

40

45

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Juli 2004 (01.07.2004)

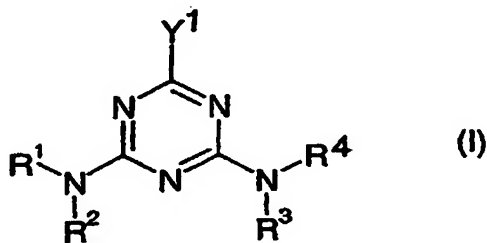
PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/054990 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07D 251/70**
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP2003/014274**
- (22) Internationales Anmeldedatum:
16. Dezember 2003 (16.12.2003)
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (30) Angaben zur Priorität:
102 59 672.7 18. Dezember 2002 (18.12.2002) **DE**
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];**
67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHNEIDER, Jörg**
[DE/DE]; Im Langgewann 37, 69469 Weinheim (DE).
SCHERR, Günter [DE/DE]; An der Mittagsweide 17,
67065 Ludwigshafen (DE). **SCHUPP, Hans** [DE/DE];
Jean-Völker-Str. 40, 67549 Worms (DE). **EICHFELDER,**
Andreas [DE/DE]; Carostr. 12, 67133 Maxdorf (DE).
ROBERT, Alain [FR/DE]; An den Marlachauen 6, 67150
Niederkirchen (DE). **REIF, Martin** [DE/DE]; Salierstrasse
26, 67354 Römerberg (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT;** 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): **AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.**
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): **ARIPO Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).**
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: **7. April 2005**
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **METHOD FOR THE PRODUCTION OF ALKOXYCARBONYLAMINO TRIAZINES**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKOXYCARBONYLAMINO-TRIAZINEN**



(57) Abstract: Disclosed is a method for producing alkoxy-carbonylamino triazines of formula (I) by reacting diaminotriazines or triaminotriazines with cyclic carbonic acid esters and optional subordinate quantities of acyclic carbonic acid esters in the presence of an alcohol and an alkaline alkanol or alkaline-earth alkanol as a base. In said formula, Y¹ represents hydrogen, C₁-C₄ alkyl, phenyl that is optionally substituted by C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ alkoxy, or halogen, or a radical of formula NR⁵R⁶ while R¹, R², R³, R⁴, R⁵, and R⁶ independently represent hydrogen or a radical of formula COOX or X, wherein X represents C₁-C₁₃ alkyl, the carbon skeleton of which can be interrupted by 1 or 2 oxygen atoms having the function of

ether and/or substituted by hydroxy, or C₃-C₆ alkenyl provided that at least one of the radicals R¹ to R⁴ in formula (I) represents COOX, or at least one of the radicals R¹ to R⁶ in said formula represents COOX if Y¹ represents NR⁵R⁶.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Alkoxy-carbonylamino-triazinen der Formel (I) durch Umsetzung von Di- oder Triaminotriazin mit cyclischen Kohlen säureestern und gegebenenfalls mit untergeordneten Mengen von acyclischen Kohlen säureestern in Gegenwart eines Alkohols und eines Alkali- oder Erdalkalialkanolats als Base. Y¹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl oder einen Rest der Formel NR⁵R⁶ und R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder einen Rest der Formel COOX oder X, worin X für C₁-C₁₃-Alkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen und/oder durch Hydroxy substituiert sein kann, oder C₃-C₆-Alkenyl steht, bedeuten, mit der Massgabe, dass in Formel (I) mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴, oder wenn Y¹ für NR⁵R⁶ steht, mindestens einer der Reste R¹ bis R⁶ COOX bedeutet.

WO 2004/054990 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 4274

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D251/70

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 624 577 A (CYTEC TECH CORP) 17 November 1994 (1994-11-17) cited in the application page 1, line 55 -page 2, line 9 column 10, line 23 - line 35 column 12, line 23 - line 36 column 10, line 49 - line 58; claims; examples	1-10
A	FINKE R G ET AL: "Model Studies of Coenzyme B12 Dependent Diol Dehydratase." JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, vol. 105, no. 26, 1983, pages 7592-7604, XP002277223 ISSN: 0002-7863 page 7598, column 1, line 20 - line 22 -/-	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 April 2004

Date of mailing of the international search report

07/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hanisch, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/274

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 92 535 C (FARBWERKE HÖCHST) 14 May 1897 (1897-05-14) page 1 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/274

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0624577	A	17-11-1994	AT 205838 T 15-10-2001
		AU 673908 B2 28-11-1996	
		AU 6309794 A 17-11-1994	
		BR 9401969 A 13-12-1994	
		CA 2123469 A1 15-11-1994	
		CN 1103641 A 14-06-1995	
		DE 69428300 D1 25-10-2001	
		DE 69428300 T2 27-06-2002	
		EP 0624577 A1 17-11-1994	
		EP 0976739 A2 02-02-2000	
		ES 2161728 T3 16-12-2001	
		JP 7002804 A 06-01-1995	
		NO 941807 A 15-11-1994	
		US 6288226 B1 11-09-2001	
		US 5705641 A 06-01-1998	
		US 5792866 A 11-08-1998	
		US 6506898 B1 14-01-2003	
		US 6063922 A 16-05-2000	
DE 92535	C	NONE	

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 0 274

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D251/70

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 624 577 A (CYTEC TECH CORP) 17. November 1994 (1994-11-17) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 55 - Seite 2, Zeile 9 Spalte 10, Zeile 23 - Zeile 35 Spalte 12, Zeile 23 - Zeile 36 Spalte 10, Zeile 49 - Zeile 58; Ansprüche; Beispiele	1-10
A	FINKE R G ET AL: "Model Studies of Coenzyme B12 Dependent Diol Dehydratase." JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, Bd. 105, Nr. 26, 1983, Seiten 7592-7604, XP002277223 ISSN: 0002-7863 Seite 7598, Spalte 1, Zeile 20 - Zeile 22	1-10

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. April 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/05/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Hanisch, I

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/4274

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 92 535 C (FARBWERKE HÖCHST) 14. Mai 1897 (1897-05-14) Seite 1 -----	1-10

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01274

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0624577	A	17-11-1994	AT 205838 T 15-10-2001
		AU 673908 B2 28-11-1996	
		AU 6309794 A 17-11-1994	
		BR 9401969 A 13-12-1994	
		CA 2123469 A1 15-11-1994	
		CN 1103641 A 14-06-1995	
		DE 69428300 D1 25-10-2001	
		DE 69428300 T2 27-06-2002	
		EP 0624577 A1 17-11-1994	
		EP 0976739 A2 02-02-2000	
		ES 2161728 T3 16-12-2001	
		JP 7002804 A 06-01-1995	
		NO 941807 A 15-11-1994	
		US 6288226 B1 11-09-2001	
		US 5705641 A 06-01-1998	
		US 5792866 A 11-08-1998	
		US 6506898 B1 14-01-2003	
		US 6063922 A 16-05-2000	
DE 92535	C	KEINE	